



REC'D 04 FEB 2004

WIPO

PCT

EP03

14650

#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 61 107.6

**Anmeldetag:** 20. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Formmassen aus einem hochmolekularen Propylen-  
polymerisat

**IPC:** C 08 L, D 01 F, F 16 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Faust

**BEST AVAILABLE COPY**

## Formmassen aus einem hochmolekularen Propylenpolymerisat

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen aus einem hochmolekularen Propylenpolymerisat mit einer Schmelze-Masse-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 5kg, von 0,3 bis 1 g/10 min und einem  $\beta$ -Anteil in der kristallinen Phase im Bereich von 2 bis 20 %.

10

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, deren Verwendung als Materialien für Rohre, sowie Rohre aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

15

Propylenpolymerisate können sowohl durch Flüssigphasenpolymerisation als auch durch Polymerisation im Monomeren (Bulkphasenpolymerisation), in einer Suspension (Slurry) oder durch Gasphasenpolymerisation hergestellt werden. Die Polymerisation wird dabei mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems durchgeführt, welches üblicherweise aus einer titanhaltigen Feststoffkomponente, einer organischen Aluminiumverbindung und einer organischen

20

Silanverbindung besteht (EP-B 45 977, EP-A 171 200, US-A 4 857 613, US-A 5 288 824). Daneben können Propylenpolymerisate aber auch durch Polymerisation mit Hilfe von Metallocenverbindungen oder von polymerisationsaktiven Metallkomplexen gewonnen werden.

25

Propylenpolymerisate können u.a. zu Formteilen wie Rohre, Fittings, Hohlkörper, Stäbe oder Platten verarbeitet werden.

30

Solche industriell relevanten Propylenpolymerisate sind isotaktisch aufgebaut. Es ist bekannt, dass isotaktisches Polypropylen in mehreren Kristallmodifikationen kristallisieren kann. Die am häufigsten vorliegende Modifikation ist die monokline  $\alpha$ -Modifikation. Gemeinsam mit der  $\alpha$ -Modifikation kann auch in unterschiedlichen Anteilen die hexagonale  $\beta$ -Modifikation auftreten, wobei insbesondere durch Zugabe spezieller Nukleierungsmittel der Anteil an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation erhöht werden kann (K.H. Moos, B. Tilger, Angewandte Makromolekulare Chemie 94 (1981) Seiten 213 - 225). In der EP-A 177 961 wird gelehrt, dass es durch Verwendung der gamma-Phase des linearen trans-Chinacridons als Nukleierungsmittel gelingt, Polypropylene mit einem Anteil an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation im Bereich von 40 bis 60 % zu erhalten und man durch Einsatz von Mischkristallen des linearen trans-Chinacridons mit Chinacridonchinon zu Polypropylenen mit einem Anteil an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation über 70 % gelangt.

Aus der DE-A 40 19 053 sind Propylenhomopolymerisate mit einer breiten Molmassenverteilung bekannt. Derartige Propylenhomopolymerisate können auch als Materialien für Rohre verwendet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Rohre weisen aber u.a. eine relativ hohe Brüchigkeit und eine raue Oberfläche auf, so daß derartige Rohre in der Praxis nicht brauchbar sind.

5

Weiterhin werden in der EP-A 808 870 hochmolekulare Copolymerisate des Propylens mit untergeordneten Anteilen von Ethylen beschrieben, welche auf herkömmlichen

Fertigungswerkzeugen zu Rohren verarbeitet werden können, die neben einer niedrigen Brüchigkeit und einer glatten Oberfläche zusätzlich eine hohe Zähigkeit und Steifigkeit in

10 Verbindung mit einem guten Zeitstand-Innendruckfestigkeit besitzen. Bei der Herstellung von dickwandigen Polypropylen-Rohren, (z.B. einem Rohr mit einem Außendurchmesser  $d_a$  von 500 mm und einer Wanddicke  $s$  von 28,4 mm) aus solchen Polypropylen werden jedoch die Anforderungen der DIN 8077 hinsichtlich der Grenzabmaße der mittleren Außendurchmesser und der Ovalitäten sowie der Grenzabmaße der Wanddicken nicht erfüllt. Nach der Herstellung  
15 solcher Rohre ist der Außendurchmesser der Rohre nicht kreisrund, die Wanddickenverteilung nicht gleichmäßig. Ein solches Rohr erfüllt nicht die Anforderungen der DIN 8077. Es ist für den Verwendungszweck nicht geeignet.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen

20 abzuhelpen und neue Formmassen zu entwickeln, welche zu Rohren verarbeitet werden können, die eine glatte Oberfläche, eine hohe Zeitstand-Innendruckfestigkeit und eine gute Schlagzähigkeit aufweisen, sowie hinsichtlich der Dimensionsstabilität die Grenzabmaße der mittleren Außendurchmesser und der Ovalitäten sowie die Grenzabmaße der Wanddicken erfüllt. Weiterhin erstreckt sich die vorliegende Aufgabe auch auf ein möglichst einfaches und  
25 wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung derartiger Formmassen, sowie auf Folien, Fasern und Formkörper, insbesondere Rohre, aus diesen Formmassen.

Demgemäß wurden Formmassen aus einem hochmolekularen Propylenpolymerisat mit einer Schmelze-Massefließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 5kg, von 0,3 bis 1g/10 min und  
30 einem  $\beta$ -Anteil in der kristallinen Phase im Bereich von 2 bis 20 % gefunden.

Das hochmolekulare Propylenpolymerisat weist eine Schmelze-Massefließrate MFR (230/5) von 0,3 bis 1 g/10 min, bevorzugt von 0,6 bis 0,9 g/10 min und besonders bevorzugt von 0,75 bis 0,9 g/10 min auf. Die Schmelze-Massefließrate MFR entspricht dabei der Menge an Polymerisat,  
35 die innerhalb von 10 Minuten aus der nach ISO 1133 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 5 kg ausgepreßt wird. Eine Schmelze-Massefließrate MFR (230/5) von 0,3 bis 1g/10min entspricht etwa einer Schmelze-Massefließrate MFR (230/2,16), d.h. bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg

gemessenen Schmelze-Massefließrate, von 0,1 bis 0,3g/10min, ermöglicht jedoch im genannten Fließfähigkeitsbereich eine genauere Differenzierung zwischen verschiedenen Polymerisaten.

5 Der Gehalt an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation in den hochmolekularen Polypropylenen der erfindungsgemäßen Formmassen liegt im Bereich von 2 bis 20 %, bevorzugt von 2 bis 10 Gew.% und insbesondere von 4 bis 8 Gew.%. Die Bestimmung des Gehalts an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation erfolgt erfindungsgemäß durch Röntgenbeugungsanalyse. Vorzugsweise ermittelt man hierzu mit der Turner-Jones-Gleichung (A. Turner-Jones et al., Makromol. Chem. 75 (1964) 134)

10

$$k = \frac{H(300)_{\beta}}{H(300)_{\beta} + H(110)_{\alpha} + H(040)_{\alpha} + H(130)_{\alpha}}$$

15 den k-Wert, der den relativen Anteil der kristallinen  $\beta$ -Modifikation angibt. Hierin bedeuten  $H(110)_{\alpha}$ ,  $H(040)_{\alpha}$  und  $H(130)_{\alpha}$  die Höhe der drei starken Peaks (110), (040) und (130) der  $\alpha$ -Modifikation und  $H(300)_{\beta}$  die Höhe des starken Peaks (300) der  $\beta$ -Modifikation. Der k-Wert ist bei Abwesenheit der  $\beta$ -Modifikation Null und hat den Wert 1, falls nur die  $\beta$ -Modifikation in dem Material vorhanden ist.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der DSC-Kristallisations-Onset der erfindungsgemäßen Formmasse nach ISO 11357-1 bei einer Temperatur größer als 122 °C, weiterhin bevorzugt unter 130 °C, besonders bevorzugt zwischen 123 und 129 °C, am meisten bevorzugt zwischen 123 und 127 °C. Die Einhaltung des genannten Bereichs für den DSC-Kristallisations-Onset liefert Formmassen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten weiterhin bevorzugt ein Chinacridonpigment, welches in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,002 bis 0,2 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,002 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse vorliegt. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung der gamma-Phase des linearen trans-Chinacridons als Nukleierungsmittel, das unter dem Handelsnamen PV Echtror  
30 E3B bzw. E5B von der Clariant GmbH, Frankfurt vermarktet wird.

Weiterhin können in den erfindungsgemäßen Formmassen u.a. übliche Zusatzstoffe wie beispielsweise Neutralisierungsmittel, Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe oder aber  
35 Farbpigmente in üblichen Mengen vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Formmassen sind erhältlich durch Vermischen und Aufschmelzen des hochmolekularen Propylenpolymerisats mit dem Chinacridonpigment, wobei das Vermischen in einer Mischapparatur bei Temperaturen von 180 bis 320°C, bevorzugt von 200 bis 180°C

40

besonders bevorzugt von 220 bis 260°C erfolgt. Als Mischapparaturen können hierbei insbesondere Extruder oder Knetter eingesetzt werden, wobei Zweischnellenextruder besonders bevorzugt sind. Bei in Pulverform vorliegenden Polymeren wird zweckmäßigerweise eine Vormischung des Polymeren mit dem Nukleierungsmittel und weiteren Zusatzstoffen bei

5 Zimmertemperatur in einer Mischapparatur erfolgen.

Aus optischen Gründen kann es sich auch empfehlen, durch Zusatz entsprechender geeigneter Farbpigmente zu den erfindungsgemäßen Formmassen diese mit einer gewünschten Farbzahl nach RAL zu versehen.

10

Als hochmolekulares Propylenpolymerisat kann dabei insbesondere ein hochmolekulares Propylenhomopolymerisat oder aber ein hochmolekulares Propylenocopolymerisat mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen verwendet werden. Solche anderen Olefine sind insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-1-Alkene wie Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen, wobei Ethylen, 1-Buten oder Ethylen und 1-Buten bevorzugt eingesetzt werden.

15

Besonders geeignet sind in den erfindungsgemäßen Formmassen Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Olefine mit bis zu zehn C-Atomen. Die Copolymerisate des Propylens sind hierbei Block- oder

20 Impactcopolymerisate oder bevorzugt statistische Copolymerisate. Sofern die Copolymerisate des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 2 Gew.-% andere Olefine mit bis zu 10 C-Atomen, insbesondere Ethylen, 1-Buten oder ein Gemisch aus Ethylen und 1-Buten als Comonomere.

25

Die Block- oder Impactcopolymerisate des Propylens sind Polymerisate, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein statistisches Copolymerisat des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen als Comonomere herstellt und dann in der zweiten Stufe ein

30 Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit Ethylengehalten von 15 bis 99 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymerisat zusätzlich noch weitere C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Olefine enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymerisats hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymerisat im Endprodukt einen Gehalt von 3 bis 90 Gew.-% aufweist.

35

Die statistischen Copolymerisate des Propylens sind Polymerisate, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein statistisches Copolymerisat des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen als Comonomere herstellt und dann in der zweiten Stufe ein

40

Propylenhomopolymerisat oder ein statistisches Copolymerisat des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-% (besonders bevorzugt bis zu 2 % Comonomere), anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen hinzu polymerisiert. Die Polymeren der beiden Stufen unterscheiden sich durch die Molmasse und den Comonomergehalt. Der Ethylengehalt des Blends beträgt 15 Gew.-% oder bevorzugt bis zu 6 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 3 Gew.-% Comonomere.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen verwendeten Propylenpolymerisate können u.a. durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems hergestellt werden. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonoverbindungen c) aufweisen.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Formmassen vorliegenden Propylenpolymerisate können aber auch als Katalysatoren Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden als Titanverbindungen im allgemeinen die Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei auch Titanalkoxyhalogenverbindungen oder Mischungen verschiedener Titanverbindungen in Betracht kommen. Bevorzugt werden die Titanverbindungen eingesetzt, die als Halogen Chlor enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind die Titanhalogenide, die neben Titan nur Halogen enthalten, und hierbei vor allem die Titanchloride und insbesondere Titan-tetrachlorid.

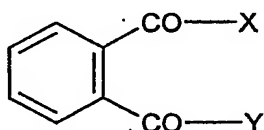
Die titanhaltige Feststoffkomponente a) enthält vorzugsweise mindestens eine halogenhaltige Magnesiumverbindung. Als Halogene werden hierbei Chlor, Brom, Jod oder Fluor verstanden, wobei Brom oder insbesondere Chlor bevorzugt sind. Die halogenhaltigen Magnesiumverbindungen werden entweder bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) direkt eingesetzt oder bei deren Herstellung gebildet. Als Magnesiumverbindungen, die sich zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) eignen, kommen vor allem die Magnesiumhalogenide, wie insbesondere Magnesiumdichlorid oder Magnesiumdibromid, oder Magnesiumverbindungen, aus denen die Halogenide in üblicher Weise z.B. durch Umsetzung mit Halogenierungsmitteln erhalten werden können wie Magnesiumalkyle, Magnesiumaryle, Magnesiumalkoxy- oder Magnesiumaryloxyverbindungen oder Grignardverbindungen in Betracht. Bevorzugte Beispiele für halogenfreie Verbindungen des Magnesiums, die zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) geeignet sind, sind n-Butylethylmagnesium oder n-Butyloctylmagnesium. Bevorzugte Halogenierungsmittel sind Chlor oder Chlorwasserstoff. Es können jedoch auch die Titanhalogenide als Halogenierungsmittel dienen.

Darüber hinaus enthält die titanhaltige Feststoffkomponente a) zweckmäßigerweise Elektronendonorenverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone oder phosphor- oder siliciumorganische Verbindungen.

5

Bevorzugt werden als Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Carbonsäurederivate und insbesondere Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel (II)

10



15

verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chlor- oder Bromatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff in Anhydridfunktion stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonorenverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyrest bedeuten. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Phthalsäureester sind Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat, Di-iso-butylphthalat, Di-n-pentylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Di-n-heptylphthalat, Di-n-octylphthalat oder Di-2-ethylhexylphthalat.

20

Weiter bevorzugte Elektronendonorenverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, sowie Monoester von substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren oder substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkanole verwendet, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkanole oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkanole, die ihrerseits eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen tragen können, ferner C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Phenole.

25

30 Es können auch Mischungen verschiedener Elektronendonorenverbindungen verwendet werden.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden in der Regel pro Mol der Magnesiumverbindung von 0,05 bis 2,0 mol, bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mol, der Elektronendonorenverbindungen eingesetzt.

35

Darüber hinaus kann die titanhaltige Feststoffkomponente a) anorganische Oxide als Träger enthalten. Es wird in der Regel ein feinteiliges anorganisches Oxid als Träger verwendet, welches einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 nm, bevorzugt von 20 bis 70 nm, aufweist. Unter dem mittleren Teilchendurchmesser ist hierbei der volumenbezogene Mittelwert

40

(Medianwert) der durch Coulter-Counter-Analyse bestimmten Korngrößenverteilung zu verstehen.

- Vorzugsweise sind die Körner des feinteiligen anorganischen Oxids aus Primärpartikeln
- 5 zusammengesetzt, die einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 mm, insbesondere von 1 bis 5 mm aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich um poröse, granuläre Oxidpartikel, welche im allgemeinen durch Mahlung aus einem Hydrogel des anorganischen Oxids erhalten werden. Es ist auch möglich, die Primärpartikeln vor ihrer Weiterverarbeitung zu sieben.
- 10 Weiterhin ist das bevorzugt zu verwendende anorganische Oxid auch dadurch charakterisiert, daß es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 mm, insbesondere von 1 bis 15 mm, aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 30 %, liegt.
- 15 Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel sowie des makroskopischen Volumenanteils der Hohlräume und Kanäle des anorganischen Oxids erfolgt zweckmäßigerweise durch Bildanalyse mit Hilfe der Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-
- 20 Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des anorganischen Oxids. Die erhaltenen Aufnahmen werden ausgewertet und daraus die mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel sowie der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle bestimmt. Die Bildanalyse erfolgt vorzugsweise durch Überführung des elektronenmikroskopischen Datenmaterials in ein Grauwert-Binärbild und die digitale Auswertung
- 25 mittels einer geeigneten EDV-Programms, z.B. des Software-Pakets Analysis der Fa. SIS.
- 30 Das bevorzugt zu verwendende anorganische Oxid kann beispielsweise durch Sprühtrocknen des vermahlenden Hydrogels, welches hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt wird, erhalten werden. Solche feinteiligen anorganischen Oxide sind auch im Handel erhältlich.
- Das feinteilige anorganische Oxid weist ferner üblicherweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt von 1,0 bis 4,0 cm<sup>3</sup>/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g, auf, wobei hier die durch Quecksilber-
- 35 Porosimetrie nach DIN 66133 und durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131 bestimmten Werte zu verstehen sind.



Es ist auch möglich, ein anorganisches Oxid einzusetzen, dessen pH-Wert, d.h. der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 1 bis 6,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 6, liegt.

- 5 Als anorganische Oxide kommen vor allem die Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems in Betracht. Als besonders bevorzugtes Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat vor allem Siliciumoxid (Kieselgel) verwendet. Es können auch Mischoxide wie Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate eingesetzt werden.

10

Die als Träger eingesetzten anorganischen Oxide enthalten auf ihrer Oberfläche Wasser. Dieses Wasser ist zum Teil physikalisch durch Adsorption und zum Teil chemisch in Form von Hydroxylgruppen gebunden. Durch thermische oder chemische Behandlung kann der Wassergehalt des anorganischen Oxids reduziert oder ganz beseitigt werden, wobei in der Regel bei einer chemischen Behandlung übliche Trocknungsmittel wie  $\text{SiCl}_4$ , Chlorsilane oder Aluminiumalkyle zum Einsatz kommen. Der Wassergehalt geeigneter anorganischer Oxide beträgt von 0 bis 6 Gew.-%. Vorzugsweise wird ein anorganische Oxid in der Form, wie es im Handel erhältlich ist, ohne weitere Behandlung eingesetzt.

15

- 20 Die Magnesiumverbindung und das anorganische Oxid liegen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente a) bevorzugt in solchen Mengen vor, daß pro Mol des anorganischen Oxids von 0,1 bis 1,0 mol, insbesondere von 0,2 bis 0,5 mol der Verbindung des Magnesiums vorhanden sind.

25

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) kommen in der Regel ferner  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol oder 2-Ethylhexanol oder deren Mischungen zum Einsatz. Bevorzugt wird Ethanol verwendet.

30

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824 beschrieben. Bevorzugt wird das aus der DE-A 195 29 240 bekannte Verfahren angewandt.

35

Geeignete Aluminiumverbindungen b) als Cokatalysatoren sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Die Alkylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen

40

jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Trioctylaluminium oder Methyl-diethylaluminium oder Mischungen daraus.

- 5 Neben der Aluminiumverbindung b) verwendet man in der Regel als weiteren Cokatalysator Elektronendonorenverbindungen c) wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen, wobei die Elektronendonorenverbindungen c) gleich oder verschieden von den zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) eingesetzten Elektronendonorenverbindungen sein können. Bevorzugte
- 10 Elektronendonorenverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



- 15 wobei  $R^1$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein kann, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl- $C_1$ - $C_{10}$ -alkylgruppe bedeutet,  $R^2$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe bezeichnet und n für die ganzen Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen, in denen  $R^1$  eine  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppe oder eine 5- bis
- 20 7-gliedrige Cycloalkylgruppe sowie  $R^2$  eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

- Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Diisopropyldimethoxysilan, Isobutylisopropyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Dicyclopentyl-dimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyl-dimethoxysilan Isopropyl-tert.-butyldimethoxysilan, Isobutyl-sek.-butyldimethoxysilan und Isopropyl-sek.-butyldimethoxysilan hervorzuheben.
- 25

- Bevorzugt werden die Cokatalysatoren b) und c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung b) und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente a) von 10:1 bis 800:1, insbesondere von 20:1 bis 200:1 beträgt und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung b) und der Elektronendonorenverbindung c) von 1:1 bis 250:1, insbesondere von 10:1 bis 80:1, beträgt.
- 30

- Die titanhaltige Feststoffkomponente a) sowie die Cokatalysatoren, die Aluminiumverbindung b) und die in der Regel verwendete Elektronendonorenverbindung c) bilden zusammen das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem.
- 35

- Im Verfahren zur Herstellung der Propylenpolymerisate können auch Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen in den Polymerisationsreaktor eindosiert werden.
- 40

Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems mit organischen Liganden verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben. Für einen Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Metallocenkomplexe im Katalysatorsystem in der Regel geträgert vor. Als Träger werden häufig anorganische Oxide eingesetzt. Bevorzugt sind die oben beschriebenen anorganischen Oxide, die auch zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) verwendet werden.

Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Zirkonium oder Hafnium, wobei Zirkonium bevorzugt ist. Im allgemeinen ist das Zentralatom über eine p-Bindung an mindestens eine, in der Regel substituierte, Cyclopentadienylgruppe sowie an weitere Substituenten gebunden. Die weiteren Substituenten können Halogene, Wasserstoff oder organische Reste sein, wobei Fluor, Chlor, Brom, oder Jod oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe bevorzugt sind.

15

Bevorzugte Metallocene enthalten Zentralatome, die über zwei p-Bindungen an zwei substituierte Cyclopentadienylgruppen gebunden sind, wobei diejenigen besonders bevorzugt sind, in denen Substituenten der Cyclopentadienylgruppen an beide Cyclopentadienylgruppen gebunden sind. Insbesondere sind Komplexe bevorzugt, deren Cyclopentadienylgruppen zusätzlich durch cyclische Gruppen an zwei benachbarten C-Atomen substituiert sind.

20

Bevorzugte Metallocene sind auch solche, die nur eine Cyclopentadienylgruppe enthalten, die jedoch mit einem Rest substituiert ist, der auch an das Zentralatom gebunden ist.

25 Geeignete Metallocenverbindungen sind beispielsweise

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

30 zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid,

35 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid oder

Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid sowie die

entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Die Metallocenverbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden erhältlich.

- Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme als Cokatalysatoren
- 5 metalloceniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele sind hierfür Tris(pentafluorphenyl)boran, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende
- 10 Verbindungen und damit als Cokatalysatoren sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor.

- Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der
- 15 Metalle der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium oder Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium.

- Zur Herstellung der vorliegenden Propylenpolymerisate können die üblichen, für die Polymerisation von  $C_2-C_{10}$ -Olefinen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden. Geeignete
- 20 Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene horizontale oder vertikale Rührkessel, Umlaufreaktoren, Schleifenreaktoren, Stufenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren. Die Größe der Reaktoren ist für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.

- 25 Bevorzugt ist es, die Polymerisation in mindestens zwei Stufen auszuführen, wobei zunächst in der kondensierten Phase, insbesondere in flüssigem Propen und anschließend in der Gasphase oder besonders bevorzugt in einer zweiten kondensierten Phase polymerisiert wird. Sowohl die erste und die zweite Reaktionsstufe als auch eine ggf. vorgelagerte Vorpolymerisation können
- 30 entweder in diskontinuierlicher als auch kontinuierlicher Betriebsweise erfolgen, wobei die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt ist. Ein solches zweistufiges Verfahren ist beispielsweise in der EP 877 039 A1 oder beschrieben. Für die erste und zweite Stufe eignen sich insbesondere Rührkesselreaktoren und Schlaufenreaktoren, für die zweite Reaktionsstufe weiterhin, soweit sie in der Gasphase durchgeführt wird, Gasphasenwirbelbettreaktoren oder Reaktoren, in denen die
- 35 Durchmischung durch Rührung erfolgt.

Bei einem bevorzugtem Zweistufenverfahren wird das Vorpolymerisat in der ersten Reaktionsstufe der Polymerisation überführt und in flüssigem Propylen bei einer Temperatur von 55 bis 100 °C und einer Verweilzeit von 0,5 bis 6 h polymerisiert. Es wird ein Phasenverhältnis im

Bereich von 2,5 bis 6 l Propylen pro kg Polypropylen eingestellt. Zur Molmassenregelung wird Wasserstoff eindosiert. Besonders bevorzugt wird eine Copolymerisation mit Ethylen in der flüssigen Phase durchgeführt, d.h. es werden Statistische-Copolymere hergestellt. In der ersten Stufe wird ein Polymer mit höherer Molmasse als im zweiten Reaktor hergestellt. Die erste

5 Reaktionsstufe kann auch in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren ausgeführt werden. Nach der ersten Reaktionsstufe wird das mehrphasige System in den Reaktor der zweiten Stufe, entweder einen Flüssigphasenreaktor oder über einen Aufarbeitungsreaktor (Flashgefäß) schließlich in einen Gasphasenreaktor, überführt.

- 10 Die zweite Stufe findet, soweit ein Gasphasenreaktor verwendet wird, bei einem Druck von 10 bis 14 bar, einer Temperatur von 30 bis 110°C und einer Verweilzeit von 0,5 bis 6 h statt. Auch hier kann zur Molmassenregelung Wasserstoff zudosiert werden. Wird die zweite Stufe ebenfalls in flüssiger Phase ausgeführt, unterscheiden sich die Polymerisationsbedingungen von derjenigen der ersten Stufe. Insbesondere in der ersten Polymerisationsstufe kann dabei ein weiteres  $\alpha$ -
- 15 Olefin, insbesondere Ethylen oder But-1-en, mit einpolymerisiert werden.

- Die genannten vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindungen können in Kombination als auch unabhängig voneinander vorteilhaft eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere auch für den genannten Bereich für den DSC-Kristallisations-Onset, der auch unabhängig von dem Anteil der
- 20  $\beta$ -Modifikation Formmassen mit verbessertem Eigenschaftsprofil liefert.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich als Materialien für Folien, Fasern oder Formkörper, vor allem als Materialien für Rohre. Sie zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Zähigkeit durch sehr gute Verarbeitungseigenschaften bei der Extrusion von Rohren aus, die einen
- 25 Durchmesser von aus, die einen Außendurchmesser  $d_a$  von 500 mm und mehr sowie einer Wanddicke  $s$  von größer oder gleich 28,4 mm aufweisen. Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Rohre besitzen u.a. eine sehr glatte Innenoberfläche, eine hohe Zeitstand-Innendruckfestigkeit, Rundheit und Wanddickenverteilung, wobei eine hohe Schlagzähigkeit des Materials erhalten bleibt. Insbesondere erfüllen die Rohre nach der
- 30 Herstellung die Anforderungen der DIN 8077 hinsichtlich der Grenzabmaße der mittleren Außendurchmesser und Ovalitäten sowie der Grenzabmaße der Wanddicken in vollem Umfang.

- Rohre aus der erfindungsgemäßen Formmasse zeichnen sich gegenüber solchen mit hohem  $\beta$ -Anteil insbesondere durch eine höhere Ringsteifigkeit und bessere Dimensionsstabilität aus.

35

### Beispiele

Die bei allen Beispielen vorliegenden Schmelze-Massefließraten (MFR-Werte) wurden nach ISO 1133 bei 230°C und unter einem Gewicht von 5,0 kg durchgeführt. Die Bestimmung des

40

Ethylengehalts erfolgte durch Infrarotspektroskopie, die Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  durch Gelpermeationschromatographie.

Die extrapolierten Anfangstemperaturen der Kristallisation ( $T_{ic}$ , Onset) wurden aus dem DSC gemäß DIN EN ISO 11357-1 durch Extrapolation der Basislinie und der ansteigenden Flanke des Kristallisationspeaks gewonnen. Die Aufnahme des DSC erfolgte mit einem Gerät Mettler Toledo STAR mit einer Kühlrate von 10 K/min. Es wurde jeweils über drei Messwerte gemittelt.

Die Bestimmung des Gehalts an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation erfolgte durch Röntgenbeugungsanalyse unter Verwendung der Turner-Jones-Gleichung wie oben beschrieben.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Herstellung eines hochmolekularen statistischen Copolymerisats

15

In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 3,35 mmol Dicyclopentylidimethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 450 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 2,4 l Wasserstoff zugegeben. Der Katalysator Montell FT4S M1 bestand aus einer titanhaltigen Feststoffkomponente aus einer Titanverbindung, einer Magnesiumverbindung, einem Phthalsäureester als internen Elektronendonator.

20

Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. In dieser Zeit wurden 68 g Ethylen kontinuierlich in den Reaktor eindosiert. Nach 48 Minuten wurden zusätzlich 24 l Wasserstoff zugegeben. Die Temperatur wurde 36 Minuten konstant bei 70°C gehalten. Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

30

Man erhielt 13,6 kg eines Propylencopolymerisats mit 0,5 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 29,5 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR von 0,55 g/10 min, einen xylolkaltlöslichen Anteil von 4,0 Gew.-% und eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 10,3 auf. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, um eine Gesamtmenge von 500 kg herzustellen.

35

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

40

Das aus Beispiel 1 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % Irganox® 1010 und 0,15 % Hostanox® PAR 24 hinzugefügt. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,005 % PV

5 Echtrot E5B (Handlungsprodukt der Clariant GmbH Frankfurt) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,84 g/10min gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $126 \pm 0,2$  °C bestimmt

Bei Irganox® 1010 handelt es sich um ein Produkt der Ciba Spezialitätenchemie, Basel, bei Hostanox® um ein Antioxidantium der Clariant GmbH, Frankfurt.

10

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

Aus dem Granulat aus Beispiel 2 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls

15 durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1238$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein  $a_{cn}$ -Wert von 18,9 kJ/m<sup>2</sup> gemessen. Beide Prüfungen wurden bei 23°C durchgeführt.

Aus dem Granulat wurden Preßplatten von 1 mm Dicke hergestellt und einer

20 Röntgenbeugungsanalyse zur Bestimmung des Anteils der  $\beta$ -Modifikation unterzogen. Aus den Peakhöhen wurde ein Anteil von 6% an  $\beta$ -Modifikation erhalten

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

25 Das Granulat aus Beispiel 3 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm, L/D = 30, Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 500x45,4 mm (Außendurchmesser  $d_a = 500$  mm, Wanddicke  $s = 45,4$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so

30 eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief und die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war. Die Rohre hatten einen einwandfreien kreisförmigen Querschnitt. Das

35 Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

35

Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

40

5	Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,3 \text{ mm}$
	Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 46,4 \text{ mm}$
	Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 47,5 \text{ mm}$
10	Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 48,1 \text{ mm}$
	Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 47,2 \text{ mm}$
15	Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 46,1 \text{ mm}$

20 Da die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war, wurde die Rauigkeit der Rohrrinnenoberfläche gemessen:

Gefunden wurden folgende Werte:

25	a)	maximale Einzelrauhtiefe	$R_{\max}: 2,99 \text{ mm}$
	b)	gemittelte Rauhtiefe	$R_z: 2,79 \text{ mm}$
	c)	Arithm. Mittenrauhwert	$R_a: 0,35 \text{ mm}$
	d)	maximale Rauhtiefe	$R_i: 3,25 \text{ mm}$

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

30	Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
	95°C	3,5 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	1852 h
	120°C	3,0 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	321 h

35 Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 15°C und 23°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Prüfung bei beiden



Temperaturen wurde bestanden. Die Probekörper widerstanden der Schlagbeanspruchung, sie brachen nicht. Die Energieaufnahme lag bei 23°C bei 100 kJ/m<sup>2</sup>, bei 15°C bei 98 kJ/m<sup>2</sup>.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

5

Das aus Beispiel 1 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % Irganox® 1010 und 0,15 % und 0,15 % Hostanox® PAR 24 hinzugefügt. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 10 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,85 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu 119 ± 0,4 °C bestimmt.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel):

15

Aus dem Granulat aus Beispiel 5 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1342$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von 8,9 kJ/m<sup>2</sup> gemessen. Beide Prüfungen wurden bei 23°C durchgeführt.

20

Aus dem Granulat wurden Preßplatten von 1 mm Dicke hergestellt und einer Röntgenbeugungsanalyse zur Bestimmung des Anteils der  $\beta$ -Modifikation unterzogen. Es konnten keine merklichen Anteile an  $\beta$ -Modifikation festgestellt werden.

25 Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel):

Das Granulat aus Beispiel 6 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 500x45,4 mm 30 (Außendurchmesser  $d_a = 500$  mm, Wanddicke  $s = 45,4$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief. Die Rohre hatten einen 35 kreisförmigen Querschnitt. Das Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten

Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

5	Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,8$ mm
	Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 47,2$ mm
10	Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 48,6$ mm
15	Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 49,1$ mm
	Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 48,3$ mm
20	Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 46,9$ mm

Die Rohrrinnenoberfläche war sehr rau. Es wurde die Rauigkeit der Rohrrinnenoberfläche gemessen

25

a)	maximale Einzelrautiefe	$R_{\max}$ : 12,13 mm
b)	gemittelte Rauhtiefe	$R_z$ : 9,83 mm
c)	Arithm. Mittenrauhwert	$R_a$ : 1,31 mm
d)	maximale Rauhtiefe	$R_t$ : 12,18 mm

30

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

	Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
35	95°C	3,5 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	1349 h
	120°C	3,0 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	283 h

Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

40

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 15°C und 23°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Probekörper widerstanden nur bei 23°C der Schlagbeanspruchung. Bei 15°C wurde die Prüfung nicht bestanden. Die  
5 Energieaufnahme lag bei 23°C bei 88 kJ/m<sup>2</sup>, bei 15°C bei 78 kJ/m<sup>2</sup>.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel):

Herstellung eines hochmolekularen statistischen Copolymerisats

10

In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 3,35 mmol Dicyclopentylidmethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 450 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 2,9 NI  
15 Wasserstoff zugegeben.

20

Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. In dieser Zeit wurden 68 g Ethylen kontinuierlich in den Reaktor eindosiert. Nach 48 Minuten wurden zusätzlich 29 NI Wasserstoff zugegeben. Die Temperatur wurde 36 Minuten konstant bei 70°C gehalten. Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

25

Man erhielt 13,6 kg eines Propylencopolymerisats mit 0,5 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 29,5 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 0,90 g/10min., einen xylokal löslichen Anteil von 4,0 Gew.-% und eine Molmassenverteilung Mw/Mn von 10,3 auf. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, um eine Gesamtmenge von 500 kg herzustellen.

30

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel):

35

Das aus Beispiel 8 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnckenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % @Irganox 1010 und 0,15 % @Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 1,04 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu 120 ± 0,3 °C bestimmt.

40

**Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel):**

- 5 Aus dem Granulat aus Beispiel 9 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1385 \text{ MPa}$  gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von  $7,8 \text{ kJ/m}^2$  gemessen. Beide Prüfungen wurden bei  $23^\circ\text{C}$  durchgeführt.

**Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel):**

10

- Das Granulat aus Beispiel 10 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90 \text{ mm}$ ,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension  $500 \times 45,4 \text{ mm}$  (Außendurchmesser  $d_a = 500 \text{ mm}$ , Wanddicke  $s = 45,4 \text{ mm}$ ) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis  $410 \text{ kg/h}$ . Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von  $215^\circ\text{C}$  ergab. Es konnten nur Röhre hergestellt werden, die für den späteren Verwendungszweck nicht geeignet sind. Der Außendurchmesser der Rohre war nicht kreisrund, die Wanddickenverteilung nicht gleichmäßig. Die Anforderungen der DIN 8077 hinsichtlich der Grenzabmaße der mittleren Außendurchmesser und der Ovalitäten
- 15
- 20 sowie die Grenzabmaße der Wanddicken wurden nicht erfüllt. Die Innenoberfläche der Rohre war sehr rau.

Auf eine Zeistand-Innendruckprüfung wurde verzichtet.

- 25 Der Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 wurde bei  $23^\circ\text{C}$  und  $15^\circ\text{C}$  mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von  $15 \text{ J}$  durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Nur die Prüfung bei  $23^\circ\text{C}$  wurde bestanden. Die Energieaufnahme lag bei  $23^\circ\text{C}$  bei  $80 \text{ kJ/m}^2$ , bei  $15^\circ\text{C}$  bei  $63 \text{ kJ/m}^2$ .

**Beispiel 12 (erfindungsgemäß):**

Herstellung eines hochmolekularen statistischen Copolymerisats:

- 35 In einem  $70 \text{ l}$  Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung  $50 \text{ l}$  flüssiges Propylen bei  $30^\circ\text{C}$  vorgelegt. Es wurden  $100 \text{ mmol}$  Triethylaluminium und  $20 \text{ mmol}$  Dicyclopentylmethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$   $15 \text{ Minuten}$  gerührt. Anschließend wurden  $346 \text{ mg}$  des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden  $3,2 \text{ NI}$  Wasserstoff zugegeben. Zusätzlich wurden  $100 \text{ g}$  Ethylen zugegeben.

40

Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. Während der gesamten Polymerisation wurden insgesamt 400 g Ethylen kontinuierlich in den Reaktor eindosiert. Nach 48 Minuten wurden zusätzlich 32 NI Wasserstoff zugegeben. Die Temperatur wurde 36 Minuten konstant bei 70°C gehalten. Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

Man erhielt 10,6 kg eines Propylencopolymerisats mit 4,1 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 30,6 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 0,57 g/min., einen xylokaltilöslichen Anteil von 4,0 Gew.-% und eine Molmassenverteilung Mw/Mn von 10,7 auf. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, um eine Gesamtmenge von 500 kg herzustellen.

#### 15 Beispiel 13 (erfindungsgemäß):

Das aus Beispiel 12 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % @Irganox 1010 und 0,15 % @Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,005 % PV Echtrot E5B (Handelsprodukt der Clariant GmbH Frankfurt) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,83 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $113 \pm 0,3$  °C bestimmt.

#### 25 Beispiel 14 (erfindungsgemäß):

Aus dem Granulat aus Beispiel 13 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert bei 23°C von  $s = 847$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von 7,3 kJ/m<sup>2</sup> gemessen.

#### 30 Beispiel 15 (erfindungsgemäß):

Das Granulat aus Beispiel 14 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm, L/D = 30, Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 800x45,3 mm (Außendurchmesser  $d_a = 800$  mm, Wanddicke  $s = 45,3$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief und die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war. Die Rohre hatten einen einwandfreien kreisförmigen Querschnitt. Das Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

- 5 Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Röhrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

10	Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,2$ mm
	Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 46,6$ mm
15	Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 47,9$ mm
	Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 48,3$ mm
20	Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 47,2$ mm
	Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 45,8$ mm

25

Da die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war, wurde die Rauigkeit der Rohrrinnenoberfläche gemessen:

- 30 Gefunden wurden folgende Werte:

e)	maximale Einzelrauhtiefe	$R_{\max}$ :	4,61 mm
f)	gemittelte Rauhtiefe	$R_z$ :	4,10 mm
g)	Arithm. Mittenrauhwert	$R_a$ :	0,72 mm
h)	maximale Rauhtiefe	$R_t$ :	4,70 mm

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

40	Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
----	----------------	--------------	-----------------------------------	---------------------

95°C	3,5 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	3429 h
120°C	3,0 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	411 h

Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

5

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 0°C und -5°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Prüfung bei beiden Temperaturen wurde bestanden. Die Probekörper widerstanden der Schlagbeanspruchung, sie brachen nicht. Die Energieaufnahme lag bei 0°C bei 85 kJ/m<sup>2</sup>, bei -5°C bei 80 kJ/m<sup>2</sup>.

10

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel):

15

Das aus Beispiel 12 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % @Irganox 1010 und 0,15 % @Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,85 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu 105 ± 0,3 °C bestimmt.

20

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel):

25

Aus dem Granulat aus Beispiel 16 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert bei 23°C von  $s = 871$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von 6,4 kJ/m<sup>2</sup> gemessen.

Beispiel 18 (Vergleichsbeispiel):

30

Das Granulat aus Beispiel 17 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 800x45,3 mm (Außendurchmesser  $d_a = 800$  mm, Wanddicke  $s = 45,3$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab. Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief.

35

40

Die Rohre hatten einen kreisförmigen Querschnitt. Das Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

- Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

	Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,3$ mm
10	Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 46,9$ mm
15	Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 48,7$ mm
	Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 49,3$ mm
20	Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 47,9$ mm
	Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 46,3$ mm

25

Die Rohrinnenoberfläche war sehr raun. Es wurde die Rauigkeit der Rohrinnenoberfläche gemessen:

Gefunden wurden folgende Werte:

30

i)	maximale Einzelrautiefe	$R_{\max}$ :	11,52 mm
j)	gemittelte Rauhtiefe	$R_z$ :	9,44 mm
k)	Arithm. Mittenrauhwert	$R_a$ :	1,60 mm
l)	maximale Rauhtiefe	$R_t$ :	12,62 mm

35

An Rohren wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

40

Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
95°C	3,5 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	2765 h



120°C

3,0 N/mm<sup>2</sup>

&gt; 200 h

378 h

Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

- 5 Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 0°C und -5°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Es wurde nur die Prüfung bei 0°C bestanden. Die Energieaufnahme lag bei 0°C bei 80 kJ/m<sup>2</sup>, bei -5°C bei 78 kJ/m<sup>2</sup>.

10 Beispiel 19 (Vergleichsbeispiel):

Herstellung eines hochmolekularen statistischen Copolymerisats:

- 15 In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 20 mmol Dicyclopentylmethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 346 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 3,4 NI Wasserstoff zugegeben. Zusätzlich wurden 100 g Ethylen zugegeben.

- 20 Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. Während der gesamten Polymerisation wurden insgesamt 400 g Ethylen kontinuierlich in den Reaktor eindosiert. Nach 48 Minuten wurden zusätzlich 34 NI Wasserstoff zugegeben. Die Temperatur wurde 36 Minuten konstant bei 70°C gehalten. Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen  
25 aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

- 30 Man erhielt 10,6 kg eines Propylencopolymerisats mit 4,1 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 30,6 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 1,10 g/min., einen xylolkaltlöslichen Anteil von 4,0 Gew.-% und eine Molmassenverteilung Mw/Mn von 10,3 auf. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, um eine Gesamtmenge von 500 kg herzustellen.

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel):

- 35 Das aus Beispiel 19 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweisechneckenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % ®Irganox 1010 und 0,15 % ®Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum  
40

ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 1,12 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $107 \pm 0,4$  °C bestimmt.

Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel):

5

Aus dem Granulat aus Beispiel 20 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert bei 23°C von  $s = 893$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bei 0°C

10

bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von  $5,5 \text{ kJ/m}^2$  gemessen.

Beispiel 22 (Vergleichsbeispiel):

15

Das Granulat aus Beispiel 21 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension  $800 \times 45,3$  mm (Außendurchmesser  $d_a = 800$  mm, Wanddicke  $s = 45,3$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

20

Es konnten nur Rohre hergestellt werden, die für den späteren Verwendungszweck nicht geeignet sind. Der Außendurchmesser der Rohre war nicht kreisrund, die Wanddickenverteilung nicht gleichmäßig. Die Anforderungen der DIN 8077 hinsichtlich der Grenzabmaße der mittleren Außendurchmesser und der Ovalitäten sowie die Grenzabmaße der Wanddicken wurden nicht

25

erfüllt. Die Innenoberfläche der Rohre war sehr rau.

Auf eine Zeitstand-Innendruckprüfung wurde verzichtet.

30

Der Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 wurde bei 0°C und -5°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand gearbeitet. Die Prüfung wurde nur bei 0°C bestanden. Die Energieaufnahme lag bei 0°C bei  $74 \text{ kJ/m}^2$ , bei -5°C bei  $61 \text{ kJ/m}^2$ .

Beispiel 23 (erfindungsgemäß):

35

Herstellung eines hochmolekularen Blockcopolymerisats:

In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 10 mmol Dicyclopentylmethoxysilan

40

zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 346 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 8,9 NI Wasserstoff zugegeben.

- 5 Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. Nach 48 Minuten wurde der Reaktorinnendruck auf 10 bar entspannt. Es wurden in einer Zeit von 12 Minuten 3,5 NI Wasserstoff, 850 g Ethylen und 550 g Propylen zugefahren. Druck und Temperatur wurden konstant gehalten.

10

Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

15

Man erhielt 13,5 kg eines Propylencopolymerisats mit 6,2 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 39,0 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 0,58 g/min. und einen xylolkaltlöslichen Anteil von 11,0 Gew.-% auf.

- 20 Beispiel 24 (erfindungsgemäß):

Das aus Beispiel 23 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % Irganox 1010 und 0,15 % Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,005 % PV Echtröt E5B (Handelsprodukt der Clariant GmbH Frankfurt) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,84 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $124 \pm 0,3$  °C bestimmt.

25

Beispiel 25 (erfindungsgemäß):

30

Aus dem Granulat aus Beispiel 24 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls bei 23°C durchgeführt. Es wurde ein Wert bei 23°C von  $s = 1123$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bei 0°C bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von 15,9 kJ/m<sup>2</sup> gemessen.

35

Beispiel 26 (erfindungsgemäß):

40

Das Granulat aus Beispiel 25 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension  $500 \times 5,4$  mm (Außendurchmesser  $d_a = 500$  mm, Wanddicke  $s = 45,4$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von  $215^\circ\text{C}$  ergab.

Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief und die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war. Die Rohre hatten einen einwandfreien kreisförmigen Querschnitt. Das Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,3$ mm
Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 46,4$ mm
Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 47,5$ mm
Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 48,6$ mm
Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 47,5$ mm
Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 46,2$ mm

Da die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war, wurde die Rauigkeit der Rohrrinnenoberfläche gemessen:

Gefunden wurden folgende Werte:

m)	maximale Einzelrautiefe	$R_{\max}: 9,90$ mm
n)	gemittelte Rauhtiefe	$R_z: 8,06$ mm

- o) Arithm. Mittenrauhwert  $R_a$ : 1,15 mm  
p) maximale Rauhtiefe  $R_i$ : 10,35 mm

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

5

Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
95°C	2,60 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	1465 h
120°C	3,00 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	327 h

10

Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

15

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 0°C und -10°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Prüfung bei beiden Temperaturen wurde bestanden. Die Probekörper widerstanden der Schlagbeanspruchung, sie brachen nicht. Die Energieaufnahme lag bei 0°C bei 97 kJ/m<sup>2</sup>, bei -10°C bei 96 kJ/m<sup>2</sup>.

Beispiel 27 (Vergleichsbeispiel):

20

Das aus Beispiel 23 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweisechneckenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % @Irganox 1010 und 0,15 % @Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,87 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu 117 ± 0,3 °C bestimmt.

25

Beispiel 28 (Vergleichsbeispiel):

30

Aus dem Granulat aus Beispiel 27 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls bei 23°C durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1218$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bei 0°C bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von 11,6 kJ/m<sup>2</sup> gemessen.

35

Beispiel 29 (Vergleichsbeispiel):

40

Das Granulat aus Beispiel 28 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm, L/D = 30, Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 500x45,4 mm

(Außendurchmesser  $d_a = 500$  mm, Wanddicke  $s = 45,4$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von  $215^\circ\text{C}$  ergab.

- 5 Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief. Die Rohre hatten einen kreisförmigen Querschnitt. Das Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

- 10 Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

15	Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,2$ mm
	Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 47,6$ mm
	Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 49,0$ mm
20	Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 49,7$ mm
	Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 48,6$ mm
25	Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 47,2$ mm

- 30 Die Rohrrinnenoberfläche war sehr rau. Es wurde der Rohrrinnenoberfläche gemessen:

Gefunden wurden folgende Werte:

- |    |    |                         |                      |
|----|----|-------------------------|----------------------|
| 35 | a) | maximale Einzelrautiefe | $R_{\max}: 11,33$ mm |
|    | e) | gemittelte Rauhtiefe    | $R_z: 8,83$ mm       |
|    | f) | Arithm. Mittenrauhwert  | $R_a: 1,34$ mm       |
|    | g) | maximale Rauhtiefe      | $R_t: 12,05$ mm      |

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
95°C	2,60 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	1356 h
120°C	3,00 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	345 h

5

Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

10

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 15 und 23°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Probekörper widerstanden der Schlagbeanspruchung. Bei -10°C wurde die Prüfung nicht bestanden. Die Energieaufnahme lag bei 0°C bei 95 kJ/m<sup>2</sup>, bei -10°C bei 82 kJ/m<sup>2</sup>.

15

Beispiel 30 (Vergleichsbeispiel):

Herstellung eines hochmolekularen Blockcopolymerisats:

20

In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 10 mmol Dicyclopentylidimethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 346 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 9,3 NI Wasserstoff zugegeben.

25

Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. Nach 48 Minuten wurde der Reaktorinnendruck auf 10 bar entspannt. Es wurden in einer Zeit von 12 Minuten 3,7 NI Wasserstoff, 850 g Ethylen und 550 g Propylen zugefahren. Druck und Temperatur wurden konstant gehalten.

30

Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

35

Man erhielt 13,5 kg eines Propylencopolymerisats mit 6,2 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 39,0 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 1,16 g/min. und einen xylolkaltlöslichen Anteil von 11,0 Gew.-% auf.

40

Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel):

Das aus Beispiel 30 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % @Irganox 1010 und 0,15 % @Hostanox PAR 24 hinzugefügt. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 1,16 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $116 \pm 0,2$  °C bestimmt.

Beispiel 32 (Vergleichsbeispiel):

10 Aus dem Granulat aus Beispiel 31 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert bei 23°C von  $s = 1265$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bei 0°C bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von  $7,1 \text{ kJ/m}^2$  gemessen.

15

Beispiel 33 (Vergleichsbeispiel):

Das Granulat aus Beispiel 32 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 500x45,4 mm (Außendurchmesser  $d_a = 500$  mm, Wanddicke  $s = 45,4$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

25 Es konnten nur Rohre hergestellt werden, die für den späteren Verwendungszweck nicht geeignet sind. Der Außendurchmesser der Rohre war nicht kreisrund, die Wanddickenverteilung nicht gleichmäßig. Die Anforderungen der DIN 8077 hinsichtlich der Grenzabmaße der mittleren Außendurchmesser und der Ovalitäten sowie die Grenzabmaße der Wanddicken wurden nicht erfüllt. Die Innenoberfläche der Rohre war sehr rau.

30

Auf eine Zeitstand-Innendruckprüfung wurde verzichtet.

Der Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 wurde bei 0°C und -10°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Prüfung wurde nur bei 0°C bestanden. Die Energieaufnahme lag bei 0°C bei  $75 \text{ kJ/m}^2$ , bei -10°C bei  $58 \text{ kJ/m}^2$ .

Beispiel 34

40



### Herstellung eines hochmolekularen Propylenhomopolymerisats:

In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 5 mmol Dicyclopentylidimethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 376 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 10,9 NI Wasserstoff zugegeben.

Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

Man erhielt 8,6 kg eines Propylenkopolymerisats. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 22,8 kg Propylenkopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylenkopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 0,59 g/min. und einen xylokaltdlöslichen Anteil von 2,5 Gew.-% auf.

### Beispiel 35 (erfindungsgemäß):

Das aus Beispiel 34 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % ®Irganox 1010 und 0,15 % ®Hostanox PAR 24 hinzufügen. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,005 % PV Echtröt E5B (Handelsprodukt der Clariant GmbH Frankfurt) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,82 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $124 \pm 0,3$  °C bestimmt.

### Beispiel 36 (erfindungsgemäß):

Aus dem Granulat aus Beispiel 35 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1287$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von  $12,5 \text{ kJ/m}^2$  gemessen. Beide Prüfungen wurden bei 23°C durchgeführt.

### Beispiel 37 (erfindungsgemäß):

- Das Granulat aus Beispiel 36 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension  $800 \times 45,3$  mm (Außendurchmesser  $d_a = 800$  mm, Wanddicke  $s = 45,3$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz
- 5 betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von  $215^\circ\text{C}$  ergab.

- Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief und die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war. Die Rohre hatten einen einwandfreien kreisförmigen Querschnitt. Das
- 10 Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

15

Meßstelle 1 (am Rohr oben):  $s_1 = 45,4$  mm

Meßstelle 2 (um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):  $s_2 = 46,2$  mm

20

Meßstelle 3 (um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):  $s_3 = 47,6$  mm

25

Meßstelle 4 (um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):  $s_4 = 48,6$  mm

Meßstelle 5 (um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):  $s_5 = 47,4$  mm

30

Meßstelle 6 (um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):  $s_6 = 46,5$  mm

Da die Rohrrinnenoberfläche sehr glatt war, wurde die Rauigkeit der Rohrrinnenoberfläche gemessen:

35

Gefunden wurden folgende Werte:

- |       |                         |                     |
|-------|-------------------------|---------------------|
| q)    | maximale Einzelrautiefe | $R_{\max}: 3,25$ mm |
| r)    | gemittelte Rauhtiefe    | $R_z: 2,59$ mm      |
| 40 s) | Arithm. Mittenrauhwert  | $R_a: 0,34$ mm      |

t) maximale Rauhtiefe  $R_a$ : 3,25 mm

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

5	Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
	95°C	3,5 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	1429 h
	120°C	3,0 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	309 h

10 Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 15°C und 23°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Prüfung bei beiden  
15 Temperaturen wurde bestanden. Die Probekörper widerstanden der Schlagbeanspruchung, sie brachen nicht. Die Energieaufnahme lag bei 23°C bei 87 kJ/m<sup>2</sup>, bei 15°C bei 64 kJ/m<sup>2</sup>.

Beispiel 38 (Vergleichsbeispiel):

20 Das aus Beispiel 34 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnellenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % Irganox® 1010 und 0,15 % Hostanox® PAR 24 hinzugefügt. Außerdem wurden Farbpigmente zugesetzt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesetzt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von  
25 0,86 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu 117 ± 0,2 °C bestimmt.

Beispiel 39 (Vergleichsbeispiel):

30 Aus dem Granulat aus Beispiel 38 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1348$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bei 0°C bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von 8,3 kJ/m<sup>2</sup> gemessen. Beide Prüfungen wurden bei 23°C durchgeführt.

35 Beispiel 40 (Vergleichsbeispiel):

Das Granulat aus Beispiel 39 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm,  $L/D = 30$ , Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 800x45,3 mm  
40 (Außendurchmesser  $d_a = 800$  mm, Wanddicke  $s = 45,3$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz

betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

Es wurde festgestellt, daß die Verarbeitung sehr gleichmäßig verlief. Die Rohre hatten einen kreisförmigen Querschnitt. Das Grenzabmaß der Ovalität nach DIN 8077 wurde nicht überschritten.

Die Wanddicke wurde an sechs Meßstellen bestimmt, die um sechzig Grad versetzt am Rohr lagen. Die Wanddicke bei einer solchen Rohrdimension darf nach DIN 8077 zwischen  $s = 45,0$  und  $s = 49,8$  mm betragen (die angegebenen Werte sind Mittelwerte, gemessen an 3 Rohren).

15	Meßstelle 1	(am Rohr oben):	$s_1 = 45,4$ mm
	Meßstelle 2	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 1 versetzt):	$s_2 = 47,3$ mm
	Meßstelle 3	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 2 versetzt):	$s_3 = 48,9$ mm
20	Meßstelle 4	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 3 versetzt):	$s_4 = 49,6$ mm
	Meßstelle 5	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 4 versetzt):	$s_5 = 48,7$ mm
25	Meßstelle 6	(um sechzig Grad im Uhrzeigersinn ggü. 5 versetzt):	$s_6 = 46,9$ mm

Die Rohrrinnenoberfläche war sehr rauh. Es wurde die Rauigkeit der Rohrrinnenoberfläche gemessen:

Gefunden wurden folgende Werte:

35	a)	maximale Einzelrautiefe	Rmax:	13,05 mm
	h)	gemittelte Rauhtiefe	Rz:	9,72 mm
	i)	Arithm. Mittenrauhwert	$R_a$ :	1,37 mm
	j)	maximale Rauhtiefe	$R_t$ :	13,73 mm

An dem Rohr wurde die Zeitstand-Innendruckfestigkeit nach DIN 8078 bestimmt:

Prüftemperatur	Prüfspannung	Mindeststandzeit nach DIN 8078	gemessene Standzeit
95°C	3,5 N/mm <sup>2</sup>	> 1000 h	1287 h
120°C	3,0 N/mm <sup>2</sup>	> 200 h	274 h

5

Die geforderten Mindeststandzeiten wurden erfüllt.

10

Des weiteren wurde ein Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 bei 15°C und 23°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Probekörper widerstanden nur bei 23°C der Schlagbeanspruchung. Bei 15°C wurde die Prüfung nicht bestanden. Die Energieaufnahme lag bei 23°C bei 83 kJ/m<sup>2</sup>, bei 15°C bei 58 kJ/m<sup>2</sup>.

15

Beispiel 41 (Vergleichsbeispiel):

Herstellung eines hochmolekularen Propylenhomopolymerisats:

20

In einem 70 l Kessel wurden nach sorgfältiger Inertisierung 50 l flüssiges Propylen bei 30°C vorgelegt. Es wurden 100 mmol Triethylaluminium und 5 mmol Dicyclopentylmethoxysilan zugegeben und bei einer Temperatur von 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 376 mg des Katalysators Montell FT4S M1 zugegeben und in einem weiteren Schritt wurden 11,9 Ni Wasserstoff zugegeben.

25

Der Kesselinhalt wurde auf 70°C unter Rühren aufgeheizt. Die Polymerisation startete. Die Temperatur wurde 48 Minuten bei 70°C konstant gehalten. Anschließend wurde der Reaktorinhalt durch Entspannen aufgearbeitet; d.h. das nicht abreagierte Propylen wurde durch Verdampfen entfernt.

30

Man erhielt 8,6 kg eines Propylencopolymerisats. Daraus berechnet sich eine Katalysatorausbeute von 22,8 kg Propylencopolymerisat/g Katalysator, d.h. titanhaltige Feststoffkomponente. Das erhaltene Propylencopolymerisat wies eine Schmelze-Fließrate MFR (MFR) von 0,90 g/min. und einen xyloalktösllichen Anteil von 2,5 Gew.-% auf.

35

Beispiel 42 (Vergleichsbeispiel):

40

Das aus Beispiel 41 erhaltene Pulver wurde unter Inertgas in einem Zweischnckenextruder mit 53 mm Schneckendurchmesser bei ca. 240°C granuliert. Dabei wurden als Stabilisatoren 0,15 % @Irganox 1010 und 0,15 % @Hostanox PAR 24 hinzugefügt. Außerdem wurden Farbpigmente

zugesezt, um die Farbe RAL 7032 einzustellen. Als Nukleierungsmittel wurden 0,2 % Talkum ultrafein (Handelsprodukt der Fa. Luzenac) zugesezt. Am Granulat wurde ein MFR 230/5 von 0,97 g/10min. gemessen. Der DSC-Onset wurde zu  $119 \pm 0,3$  °C bestimmt.

5 Beispiel 43 (Vergleichsbeispiel):

Aus dem Granulat aus Beispiel 42 wurden im Spritzgußverfahren Zugstäbe hergestellt. An den Zugstäben wurde eine Zugprüfung nach ISO 527/1 + 2 zur Bestimmung des Zug-E-Moduls durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $s = 1404$  MPa gemessen. Zur Bestimmung der Zähigkeit der Formmasse wurde die Charpy-Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA bestimmt. Es wurde ein ACN-Wert von  $7,2 \text{ kJ/m}^2$  gemessen. Beide Prüfungen wurden bei 23°C durchgeführt.

Beispiel 44 (Vergleichsbeispiel):

15 Das Granulat aus Beispiel 43 wurde auf einer Extrusionsanlage (Schneckendurchmesser  $d_s = 90$  mm, L/D = 30, Nutbuchse mit thermischer Trennung, Rohrwerkzeug Wendelnutverteiler, Kalibrierung über Vakuum-Sprühtank) zu Rohren der Dimension 800x45,3 mm (Außendurchmesser  $d_a = 800$  mm, Wanddicke  $s = 45,3$  mm) verarbeitet. Der Massedurchsatz betrug je nach Abzugsgeschwindigkeit 380 bis 410 kg/h. Die Zylindertemperaturen wurden so  
20 eingestellt, daß sich eine Massetemperatur von 215°C ergab.

Es konnten nur Rohre hergestellt werden, die für den späteren Verwendungszweck nicht geeignet sind. Der Außendurchmesser der Rohre war nicht kreisrund, die Wanddickenverteilung nicht gleichmäßig. Die Anforderungen der DIN 8077 hinsichtlich der Grenzabmaße der mittleren  
25 Außendurchmesser und der Ovalitäten sowie die Grenzabmaße der Wanddicken wurden nicht erfüllt. Die Innenoberfläche der Rohre war sehr rau.

Auf eine Zeitstand-Innendruckprüfung wurde verzichtet.

30 Der Schlagbiegeversuch am Rohr nach DIN 8078 wurde bei 23°C und 15°C mit einem Nennarbeitsvermögen des Pendelschlagwerks von 15 J durchgeführt. Hierzu wurden die Probekörper mechanisch aus der Rohrwand heraus gearbeitet. Die Prüfung wurde nur bei 23°C bestanden. Die Energieaufnahme lag bei 23°C bei  $78 \text{ kJ/m}^2$ , bei 15°C bei  $53 \text{ kJ/m}^2$ .

35

40

**Patentansprüche**

1. Formmassen aus einem hochmolekularen Propylenpolymerisat mit einer Schmelze-Masse-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 5 kg, von 0,3 bis 1 g/10 min und einem Anteil an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation im Bereich von 2 bis 20 Gew.-%.
2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei der Anteil an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation im Bereich von 2 bis 10, insbesondere 4 bis 8 Gew.-% liegt.
3. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein hochmolekulares Propylenhomopolymerisat verwendet wird.
4. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein hochmolekulares Propylencopolymerisat mit bis zu 30 Gew.% einpolymerisierter anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen verwendet wird.
5. Formmassen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das hochmolekulare Propylenpolymerisat eine Schmelze-Masse-Fließrate MFR von 0,75 bis 0,9 g/10 min aufweist.
6. Formmassen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der DSC-Kristallisations-Onset nach ISO 11357-1 bei einer Temperatur größer als 122 °C liegt.
7. Formmassen nach Anspruch 6, wobei der DSC-Kristallisations-Onset nach ISO 11357-1 bei einer Temperatur zwischen 123 und 127 °C liegt.
8. Formmassen nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei diese als Nukleierungsmittel von 0,001 bis 0,5 Gew.% eines Chinacridonpigments enthalten.
9. Formmassen nach Anspruch 7, wobei als Nukleierungsmittel die gamma-Phase des linearen trans-Chinacridons verwendet wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß den Ansprüchen 8 oder 9 durch Vermischen des hochmolekularen Propylenpolymerisats mit dem Nukleierungsmittel, wobei das Vermischen in einer Mischapparatur bei Temperaturen von 180 bis 320°C erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen in einem Extruder erfolgt.

12. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 als Folien, Fasern oder Formkörper.
13. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 als Materialien für Rohre.
14. Rohre, erhalten aus den Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9.

5

10

15

20

25

30

35

40



**Formmassen aus einem hochmolekularen Propylenpolymerisat****Zusammenfassung**

- 5 Formmassen aus einem hochmolekularen Propylenpolymerisat mit einer Schmelze-Masse-Fließrate MFR, nach ISO 1133 bei 230°C und 5 kg, von 0,3 bis 1 g/10 min und einem Anteil an Kristalliten in der  $\beta$ -Modifikation im Bereich von 2 bis 20 Gew.-%.

- 10 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten bevorzugt ein Chinacridonpigment als Nukleierungsmittel. Als hochmolekulares Propylenpolymerisat verwendet man vorzugsweise ein hochmolekulares Propylencopolymerisat mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen. Die erfindungsgemäßen Formmassen werden u.a. als Materialien für Rohre eingesetzt.

15

20

25

30

35

40